

先端材料設計開発の新しいアプローチ： 材料システムの界面アーキテクチャー

渡邊 忠雄

A New Approach to Materials Design and Development for Advanced Materials :
Interfacial Architecture in Material Systems

Tadao WATANABE

Synopsis : A new approach to materials design and development for advanced materials is discussed which is defined Interfacial Architecture for material systems. Structure-dependent properties of individual grain or interphase boundaries can be effectively utilized to produce a polycrystal system with high performance by designing and controlling the grain boundary character distribution (GBCD). Recent applications of the concept of Interfacial Architecture through grain boundary design and control for advanced materials are introduced. A prospect of materials design and development by Interfacial Architecture is discussed.

Key words : interfacial architecture ; interface engineering, grain boundary design and control, grain boundary character distribution.

1. 緒言

材料科学工学 (Materials Science and Engineering) は材料の構造・微細組織—性質・性能—作製プロセス (Structure・Microstructure-Properties・Performance-Processing) の相関関係を土台とし、材料設計開発の基礎的知識を提供しうる学問体系として1960年代以来現在まで重要な役割を果たしてきた¹⁾。ところで最近、材料の設計開発にシステム工学的考えが導入され、材料をシステムとみなす新しい考えがなされはじめて²⁾。鉄鋼材料はじめ多くの工業材料は多結晶材料であり、結晶粒の集合体として多数の結晶粒および結晶粒界という要素で構成される巨大なシステムと考えられる。システムとしての多結晶材料の性質・性能は、構成要素の結晶粒 (単結晶) の物性と同時に、隣接する結晶粒間に存在する粒界の物性に依存することが知られている^{3,4)}。これまで材料システムとしての多結晶材料においては、個々の結晶粒の結晶構造と結晶異方性を利用した集合組織の制御が、珪素鋼板はじめ多くの実用材料の開発に有効に用いられてきたのに対し、結晶粒界は材料システムの構成要素として材料設計開発に未だ十分に活用されてきていない。

最近の科学の進歩・工業の発展に伴い、機械材料の設計開発においても新たな要求がなされ、機械の高速化、小型化、より高い能率、より過酷な環境で使用しうる機械・構造物、さらにマイクロマシンのような超微小機械の開発の要求を満たしうる材料の開発が望まれてきている⁵⁾。このよ

うな社会の要求を背景に、将来の材料開発においては材料の高性能化と多機能化が要求され、同じ素材からなる材料に対して、材料構成要素を有効に設計制御して新しい機能あるいは優れた性能をもたせた材料システムを開発する方策が強く望まれている。そこで本稿では、このような時代の要求に沿った新しい材料設計開発の一つのアプローチとして、著者らが1980年代初頭から進めてきている「粒界設計制御にもとづく材料システムの界面アーキテクチャー」を、著者らの研究成果を中心に用いて紹介したい^{6-8,11)}。

2. 材料設計・開発における未解決問題と結晶界面の重要性

最近、材料科学工学において大きな変革がなされつつある。先端材料・新材料の設計・開発における材料の種類が、金属材料中心から金属間化合物、セラミックス、半導体、高分子材料と多様化し、さらにこれらの材料の複合化による多層膜材料・複合材料、微細組織の超微細化によるナノ材料の開発、機械部品の超微小化に伴う材料性能・信頼性の向上の要求、生体機能・適応機能をもった知的材料 (インテリジェント・マテリアル) の開発など、これまでの材料設計・開発のアプローチが適用できない状況に至っている。異種材料の複合・接合は不可避免的に異相界面を導入することになり、ナノ結晶組織の形成は多量の結晶粒界・異相界面の導入をもたらす、結晶界面に注目した材料設計・開発が必要とされてきている⁹⁾。また、これまでの材料開発

平成7年10月13日受付 平成7年11月29日受理 (Received on Oct. 13, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

* 東北大学大学院工学研究科機械知能工学専攻 (Department of Machine Intelligence and Systems Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-77)

においてさえも未解決問題がいくつか存在する。構造材料では、強度を高めれば高めるほど脆くなり、延性および破壊靱性の低下をもたらす、工業材料としての信頼性に欠け、加工成形が困難になるディレンマが存在する。高融点金属、金属間化合物、セラミックスなどの脆性が主に粒界破壊に起因していることは周知の事実である。粒界破壊による脆性の問題は材料の使用環境・条件が超高温、超高压のように過酷になればなるほど深刻になる。したがって粒界破壊に関連した脆性の制御は先端材料の開発において重要課題であり早急な解決が望まれる。一方、アクチュエーターのようなマイクロマシンの開発では、デバイスに組み込まれる部品が小さくなればなるほど、部品材料の微細組織の不均一性が部品性能に大きな影響をおよぼす。マイクロマシン材料としての多結晶材料では微細組織の不均一性を生じる粒界の制御が不可欠と考えられる。今後の材料設計・開発においては、構造材料および機能材料いずれに対しても結晶界面の設計制御が不可欠であるといえる。

3. 粒界の性格・構造に依存した粒界物性

粒界は2次元的な面欠陥であり、その性格・構造の多様性を反映して粒界の諸性質が多様に变化しうる。多結晶材料のバルクの諸性質、機能、性能が材料の製造プロセス、熱処理によって驚くほど変化に富むのは、このような多様性をもった粒界の存在に起因しており、まさに粒界は多結晶材料の機能・性能の源といえる。Fig. 1はFe-17%Cr-0.5%Sn合金多結晶におけるHF-H₂O₂ (1:15)による粒界腐食度の違いを、粒界三重点で交わる三つの粒界について見たもので、粒界1, 2, 3の順序で粒界腐食が起こりがたくなっている。それぞれの粒界に対する粒界二面角の大きさ(100°, 110°, 150°)から、粒界エネルギーの低い粒界で腐食

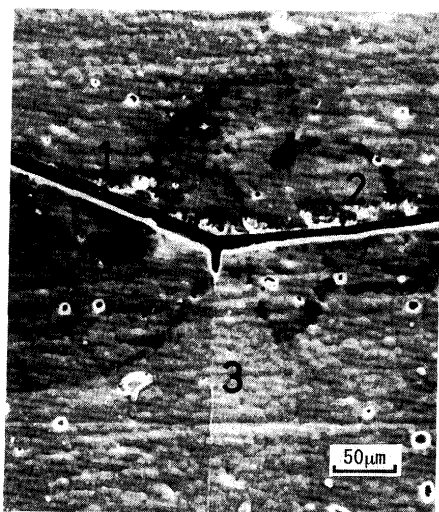


Fig. 1. Demonstration of high corrosion resistance of low-energy boundary with the high dihedral angle (G. B. 3) in Fe-17mass% Cr-0.5Sn Alloy¹⁰⁾.

が起こりがたいことを示している¹⁰⁾。とくに低エネルギー粒界とみなされる粒界3が極めて粒界腐食を起こしがたいことがわかる。多結晶中に存在する個々の粒界の性格は、走査電顕-電子・チャンネルング・パターン(SEM-ECP)法より、Fig. 2に示されるように、粒界をはさむ二つの粒の相対方位関係から、粒界方位差が15°以下の低角度粒界(Low-angle boundary, L), 対応粒界(Coincidence boundary, Σ), 高角度ランダム粒界(High-angle Random Boundary, R)と性格づけられる¹¹⁾。性格の既知な粒界を含む多結晶材料を用いることにより、粒界に関連した材料特性・現象を定量的に調べることができる。Fig. 3はアルミニウム多結晶の高温クリープ変形に際して起こる粒界すべりの粒界性格・構造依存性を示しており、高角度ランダム粒界において顕著な粒界すべりが起こるのに対して、対応粒界では粒界すべりが非常に起こりがたい¹²⁾。粒界すべりは多結晶材料の高温変形、超塑性、破壊に深く係わる力学的粒

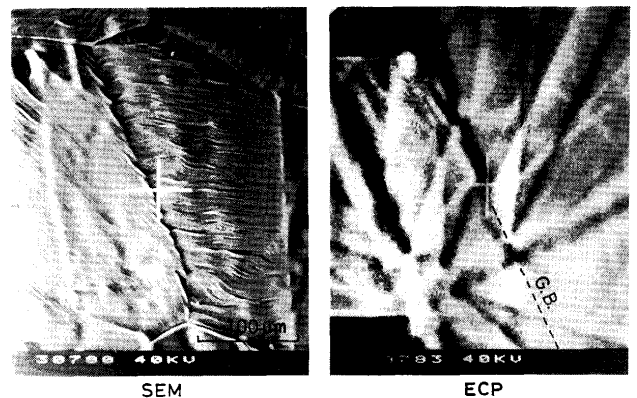


Fig. 2. SEM-ECP micrographs taken at a tilt boundary in Fe-6.5mass% Si alloy ribbon rapidly solidified and annealed at 1363K for 3.6ks¹¹⁾.

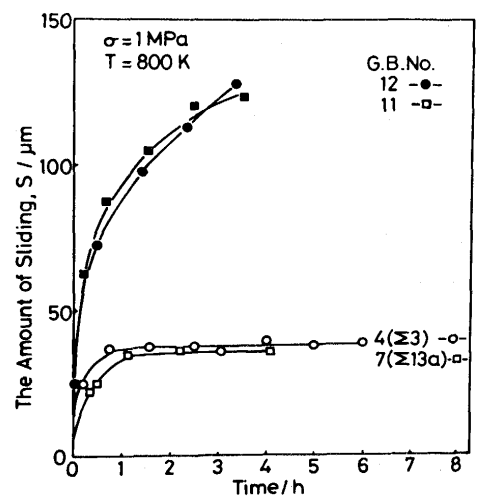


Fig. 3. Sliding vs time curves during creep deformation at 800K in coarse-grained aluminium. Note that coincidence boundaries (G. B. 4, G. B. 7) are difficult to slide¹²⁾.

界現象である。最近、セラミックスや金属間化合物のような脆性材料に加工性を付与するために、超塑性に関する基礎・応用両面の研究が活発に進められており¹³⁾、粒界すべりに関するこれまでの基礎的研究の成果¹⁴⁾が高温材料の粒界制御に生かされるものと期待される¹⁵⁾。

4. ミクロとマクロを橋渡しする新しい組織因子の粒界性格分布

4.1 個々の粒界のミクロ物性と材料のバルク特性の関連性

異なる性格・構造を持ち、異なる性質・挙動を示す粒界が互いに連結しあって二次元・三次元空間にネットワークを構成している多結晶材料システムのバルクの性質・性能は、多くの粒界に係わる集的影響 (Collective Effects) の結果として生み出されるものである。しかし、実際の多結晶材料中に「どのような性格・構造の粒界が、どのような頻度で、どのような幾何学配置をなして存在しているのか」、また「粒界と材料の製造プロセスがどのように関係しているのか」に関して最近までほとんど知られていなかった。

著者らは、粒界性格分布 (Grain Boundary Character Distribution, GBCD) とよばれる新しい組織因子を導入し⁶⁾、実際の多結晶材料に対して、SEM-ECP法を用いて粒界性格分布を決定し、多結晶材料のバルク特性を予測制御するた

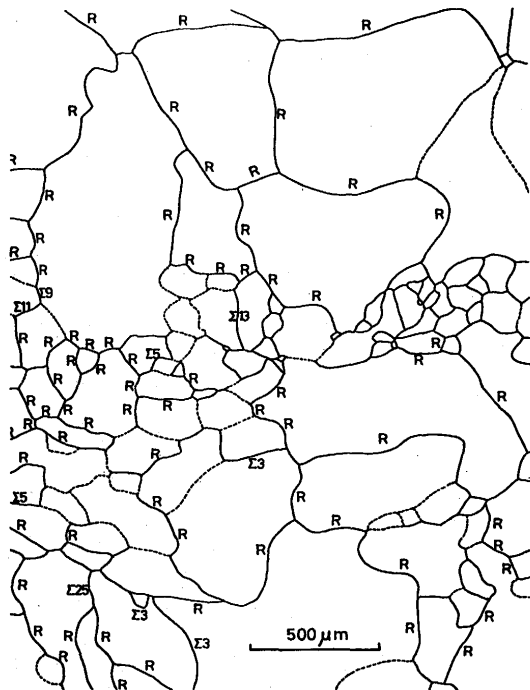


Fig. 4. Grain boundary character distribution in a molybdenum polycrystal recrystallized from a single crystal with (110) initial orientation (80%) deformed under compression and annealed at 1873K for 7.2Ks¹¹⁾.

めに必要不可欠な、以下に紹介する情報を得てきている¹¹⁾。

4.2 粒界性格分布に関する因子

(1) 結晶粒径

多結晶の微細組織の構成要素である結晶粒径は粒界と並ぶ重要な組織因子である。ところで、これまで結晶粒径と結晶粒を囲む粒界の性格・構造との関連は全く明らかにされていなかった。Fig. 4はモリブデン板状単結晶を圧縮加工後に焼鈍して作製された多結晶試料の粒界性格分布の一例を示している。著しい粒成長により粗大化した結晶粒が高角度ランダム粒界 (Rで示されている高エネルギー粒界) に囲まれているのに対して、未発達な小さな結晶粒が点線で示されている低角度粒界, 対応粒界(Σ)に囲まれる傾向のあることがわかる。加工熱処理によって作製される多結晶の粒界性格分布は、再結晶過程で形成される粒界の移動による粒成長と密接に関係しており、粒成長に伴い多くのランダム粒界が導入される傾向がある。加工熱処理によって作製されたバルクの多結晶試料の粒界性格分布と平均結晶粒径との間には、Fig. 5に示されるように、金属、合金に対しては低エネルギー対応粒界(Σ1~Σ29)の存在頻度が平均粒径が大きくなるにつれて低下する傾向があり、対応粒界の存在頻度(F)と平均粒径との間には、図中に示された指数法則がほぼ成り立つ。低角度粒界はΣ1対応粒界であり、Σの値は粒界構造の規則度の尺度で、Σ値が小さいほど規則度は高く、粒界エネルギーは低い。金属間化合物のNi₃Al多結晶に対しても図に示された関係が成り立つことが、著者らによって確かめられており(未発表)、かなり一般性をもつ実験法則と考えられる。

(2) 結晶粒方位分布・集合組織 (Grain Orientation Distribution, Texture)

粒界性格分布が、多結晶を構成する個々の結晶粒の方位分布、いわゆる集合組織のタイプおよび方位の集積度と密接に関係することが実験的^{16,17)}・理論的¹⁸⁻²⁰⁾に明らかにされ

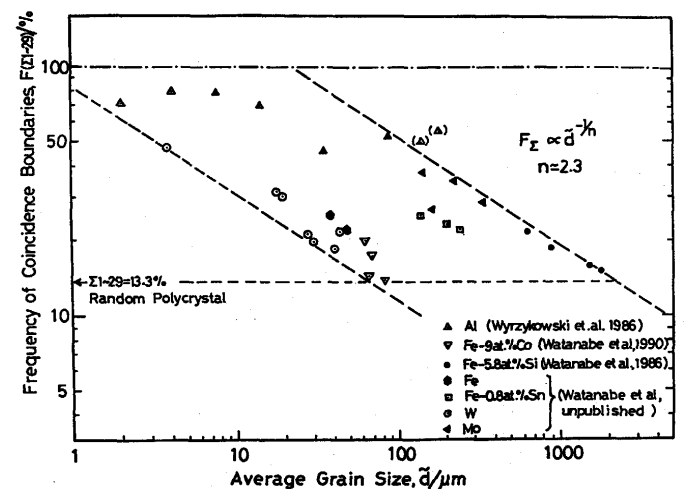
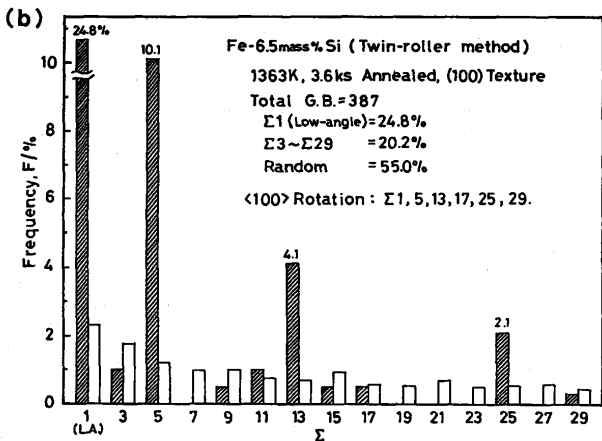
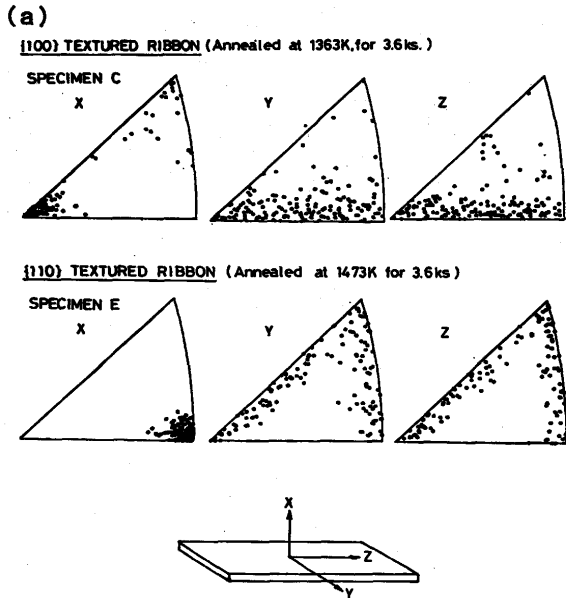
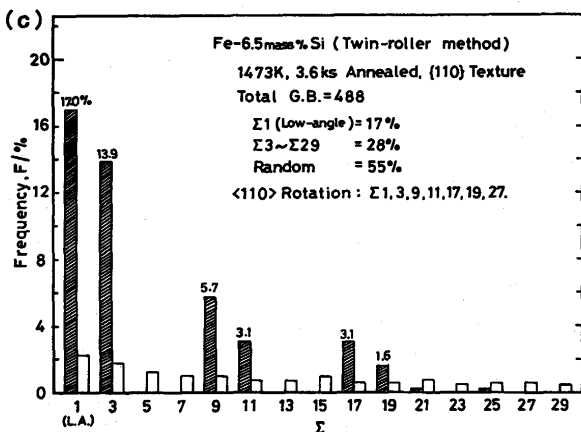


Fig. 5. The frequency of coincidence boundaries as a function of the average grain size for recrystallized bulk metallic materials¹¹⁾.



The Frequency of Coincidence Boundaries as a Function of Σ in Rapidly-Solidified and Annealed Fe-6.5%Si Ribbon.



The Frequency of Coincidence Boundaries as a Function of Σ in Rapidly-Solidified and Annealed Fe-6.5%Si Ribbon.

Fig. 6 (a). The distributions of grain orientations for Fe-6.5mass% Si ribbons with (100) or (110) textures.^{16,17)}

(b),(c). The frequency of coincidence boundaries as a function of Σ for Fe-6.5mass% Si ribbons rapidly solidified and differently annealed^{16,17)}.

ている。Fig. 6 (a)に示されるように、顕著な{100}または{110}タイプの集合組織をもった急冷凝固・焼鈍によって作製されたFe-6.5mass%Si合金薄帯における粒界性格分布が、Fig. 6 (b), (c)に示されるように、特定のΣ値をとる対応粒界を優先的に含み、Σ値の小さい対応粒界ほど優先的に出現する傾向のあることが見出されている^{16,17)}。高頻度出現する対応粒界のΣ値は、対応粒界構造理論から予想される<100>あるいは<110>を回転軸とする対応方位関係として予測されるものであり、集合組織のタイプと出現する対応粒界の種類に密接な関係のあることが明らかにされた。また、対応粒界の出現頻度は集合組織の集積度と密接に関連し、集積度が高くなるほど対応粒界が高頻度(たとえば45%程度)に出現する。この新しい発見は、集合組織制御の技術を利用して、特定の対応粒界を所定の頻度で選択的に導入することが可能となることを示唆しており、粒界設計制御の重要な手掛かりとなる。高頻度出現した対応粒界の頻度とΣ値の間には、Fig. 7に示されるように、BCC金属・合金で逆3乗根則が良く成り立つのに対し、FCC金属・合金ではこれより強い依存性をもつことがわかる。

(3)粒界連結性 (Grain Boundary Connectivity)

異なる性格の粒界が、どのように互いに連結し空間幾何学的配置をとって多結晶中に存在するのかを明らかにすることは、粒界設計・制御において重要である。たとえば、多結晶材料の破壊過程において、Fig. 8 (a)に示される高温クリープ破壊の場合においても、粒界クラックが高エネルギー

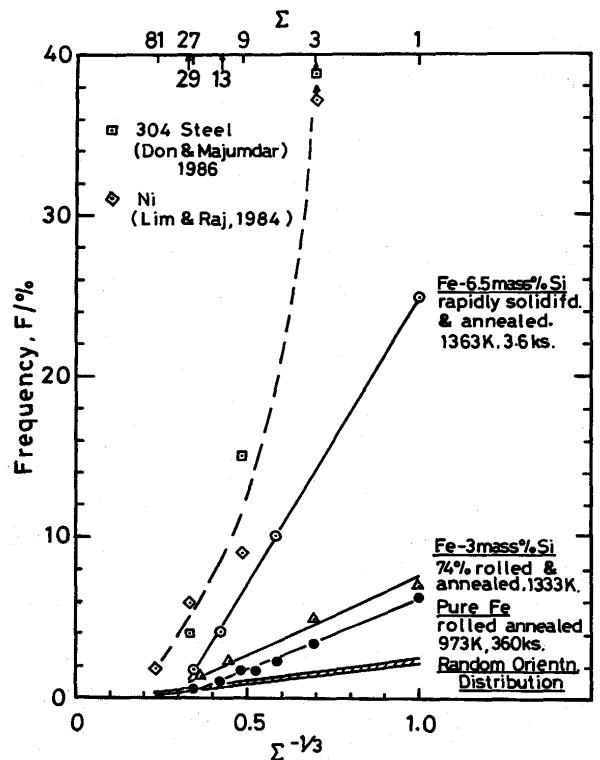


Fig. 7. The frequency of coincidence boundaries as a function of Σ for metallic materials¹⁶⁾.

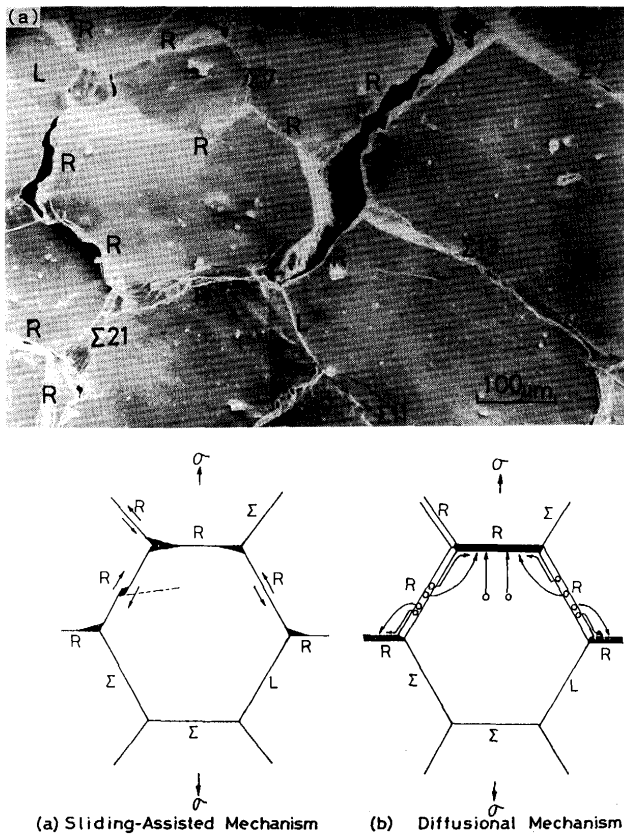


Fig. 8 (a),(b). Structure-dependent intergranular creep fracture in an iron-tin alloy⁷⁾. Intergranular crack detours away from the cluster of low-energy boundaries which are resistant to intergranular fracture by any fracture mechanism indicated by Fig. 8(b).

ギーのランダム粒界(R)を優先的に選んで伝播して粒界脆性破壊を生じ、逆に低エネルギー粒界である低角度粒界(L)や対応粒界(Σ)を避ける傾向のあることが知られている¹⁴⁾。低エネルギー粒界が場所的にかたまるとクラスタ形成して存在すると、Fig. 8 (b)に模式的に示されるごとく、粒界破壊が不均一に起こることになる。したがって、低エネルギー粒界あるいは高エネルギー粒界がどのように連結しているかは、多結晶の粒界が関与するバルクの諸性質・挙動の理解と予測に非常に重要である。

Fig. 9は、同じ比率(25%)でランダム粒界を含む多結晶においても、異なる粒界連結性を取りうることを模式的に示している²¹⁾。AとBの二種類の多結晶で、互いに連結しているランダム粒界の数(粒界連結数)と存在頻度との関係を示すと、Bにおいてより多くのランダム粒界が連結しており、粒界クラックが伝播しやすく粒界破壊を顕著に起こすと予想される。三つの粒界が交わって形成する粒界三重線のタイプにU型とI型があることが、Bollmannによって理論的に予想されている。U型は粒界三重線で粒界転位が釣合っていない高エネルギーのもの、I型は粒界転位が釣合っている低エネルギーのものである²²⁾。最近PalumboとAustはニッケル多結晶での粒界腐食が高エネルギーのU型粒界三重線で優

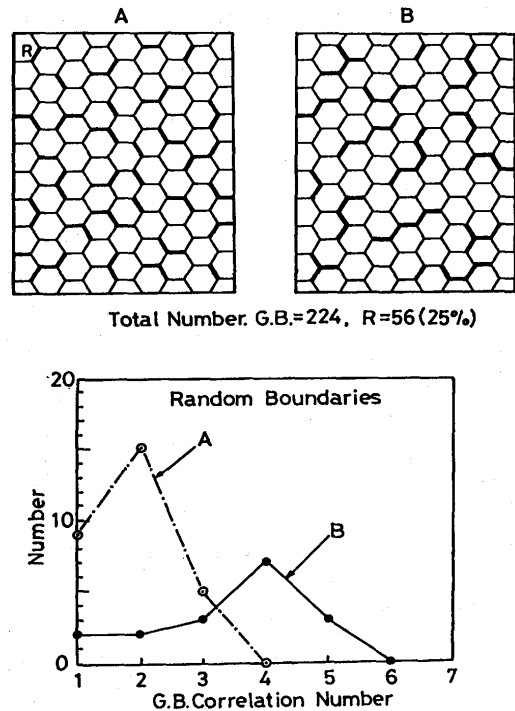


Fig. 9. Different grain boundary connectivities for polycrystals with the same fraction (0.25) of random boundaries. The bottom part shows the distribution of differently connecting random boundaries²¹⁾.

先的に起こることを明らかにしている²³⁾。粒界三重線は再結晶、相変態、腐食などの金属学的現象が優先的に起こる場所として知られてきているが、粒界三重線の性質がそのタイプに依存するという事は新しい知見である。

5. 多結晶材料の高性能化・多機能化のための粒界設計・制御

材料の諸性質、機能・性能に対する粒界の影響は、性能の向上をもたらすものと、逆に性能の低下をもたらすものがある。そこで、「材料の性能の低下をもたらす粒界の影響をできるだけ抑制し、性能の向上をもたらす影響を増大させる」ことができれば、同一素材、同一組成の多結晶材料の材料特性・性能を著しく向上させ、さらには新しい機能をもつ材料の開発の可能性さえ秘めている。粒界の性格・構造の多様性と粒界相互の空間幾何学配置の多様性は、材料システムとしての多結晶に対して多様な影響をおよぼしうる可能性を有しており、多結晶材料の高性能化・多機能化のための粒界設計・制御に関する実験的・理論的研究が最近急速に発展している^{8,24)}。機械構造材料の開発において、粒界破壊に起因した粒界脆性がしばしば大きな障害となっており、粒界破壊の制御は構造材料の開発における重要課題である。新しい組織因子の粒界性格分布を考慮した多結晶の破壊過程・破壊特性のモデリングが二次元・三次元多結晶に対してなされており、三次元多結晶の結果の一例²⁵⁾を

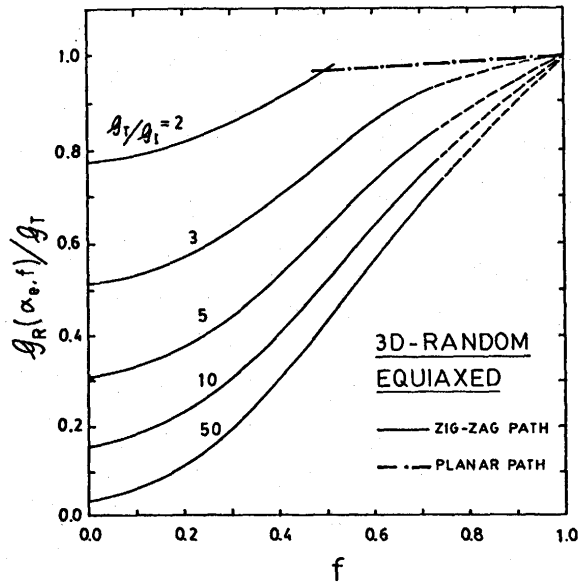


Fig. 10. Effect of overall fraction of low-energy boundaries, f , on the toughness of a 3D Polycrystal having a random grain boundary character distribution²⁵⁾.

紹介する。Fig.10は空間を隙間なく充填する14面体の結晶粒からなる三次元多結晶に対して、粒界様式として粒界破壊と粒内破壊とを考え、それぞれの破壊様式に従ってクラックを伝播する場合の破壊靱性を、破壊に対して大きな抵抗をもつ低エネルギー粒界の頻度との関連に注目して求めたものである。破壊靱性値が低エネルギー粒界の全存在比率 f と共に単調に増加すること、その増加の割合が粒界破壊と粒内破壊それぞれに対する靱性値の比 G_T/G_1 が大きいほど、すなわち粒界がより脆い材料ほど f の増加による破壊靱性の増加が顕著であることが知られる。粒界脆性の顕著な材料ほど、低エネルギー粒界の導入による破壊靱性の向上が顕著である。また、粒界破壊と粒内破壊それぞれに対する靱性値の比 G_T/G_1 が小さくなると、低エネルギー粒界の全存在比率 f の増加に伴い破壊様式が粒界破壊から粒内破壊へと変化し、脆性—延性遷移の起こることがわかる。この他、結晶粒の形状、粒界性格分布の均一性、不均一性の影響についても調べられており、このようなモデリングは多結晶体の粒界脆性を制御するために、破壊抵抗の大きい低エネルギー粒界の頻度をどのように増加させ、どのような幾何学配置をとらせたら良いかの指針を与えるものである。

6. 先端材料の開発に対する界面アーキテクチャーの応用例

6.1 金属間化合物多結晶の脆性制御

金属間化合物は優れた高温強度特性をもつことから、将来の高温材料として最近多くの研究がなされている。しかしながら、金属間化合物多結晶は粒界破壊を起こしやすく粒界脆性の制御が材料開発における重要課題になっている。

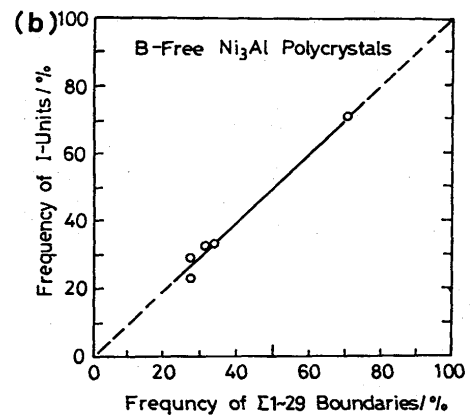
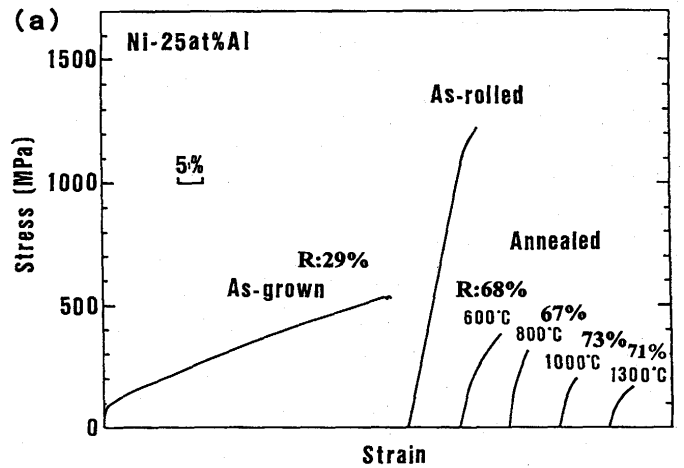


Fig. 11 (a). Stress-strain curves for Ni_3Al polycrystals with different frequencies of random boundaries²⁷⁾. R indicates the fraction of random boundaries.

(b). Relationship between the frequency of low Σ coincidence boundaries and the frequency of I-type triple junctions in B-free Ni_3Al polycrystals²⁷⁾.

代表的な金属間化合物の Ni_3Al 多結晶では、第三元素のBの添加が常温での脆性制御に有効であることが見出され問題解決がなされたかに見えたが、最近になって高温においてBの粒界偏析に関連した異常粒成長に起因する脆性が明らかにされ、第三元素のBの添加が本質的解決にならないことが明らかにされた。最近、平野によって、全くBを添加せず一方凝固によって作製された Ni_3Al 多結晶が50%以上の常温延性を示すことが見出され²⁶⁾、その理由がFig.11(a)に示されるように、低エネルギー粒界の存在比率を高め、破壊しやすい高エネルギーランダム粒界の頻度を低下させたことによることが明らかにされている²⁷⁾。一度加工した後再結晶させた多結晶試料では延性が失われ、その原因が高頻度のランダム粒界の存在に起因することが図から知られ、通常の金属材料と金属間化合物の熱処理効果の基本的違いを示す一例である。Fig.11(b)は一方凝固のままの試料および加工再結晶試料に対して低エネルギー粒界の頻度と低エネルギーのI型粒界三重線の頻度との関連を示しており、両者に非常に良い相関関係のあることがわかる。低エネルギー

ギーのI型粒界三重線は粒界クラックの伝播に際して有効な障害物(クラックアレスター)として働き粒界脆性の制御に重要な寄与をなすと考えられる。

6・2 高温材料の高温強度向上

高温クリープ強度に対する結晶粒界の性格・構造の影響に関する金属双結晶を用いた基礎的研究により、 Σ 値の小さい対応粒界の存在が高温クリープ強度を高めることが見出されている²⁸⁾。多結晶材料においても対応粒界の存在頻度を高めることにより高温クリープ強度が顕著に向上することが、Ni基合金のAlloy 600で最近明らかにされている²⁹⁾。Fig.12に示されるごとく、原子炉材料として用いられているNi基合金のAlloy 600において、特殊な熱処理を用いて対応粒界の存在頻度を通常の作製方法に比べて2倍程度高めると高温クリープ強度が顕著に向上することを示している。これは粒界と転位との相互作用が粒界の性格・構造に強く

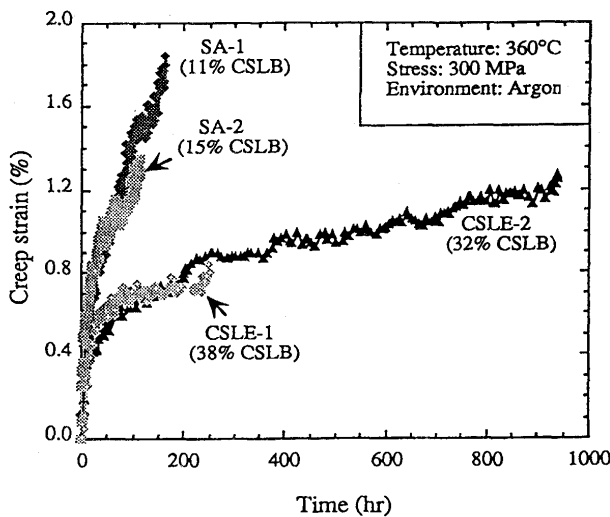


Fig. 12. Constant load creep curves of the coarse-grained Ni base alloy (alloy 600)²⁹⁾.

依存することによるものであり¹²⁾、粒界制御による高温強度の向上は組織の熱的安定性の向上と関連して、従来の高温強度向上の手法と全く異なる高温材料の設計開発の新しいアプローチとなりうる。

7. 先端材料の界面アーキテクチャーの可能性

結晶界面を設計制御することにより、すぐれた機能・性能を有する材料を開発する可能性は、上に紹介した多結晶材料の例からも明らかである。結晶界面の性格・構造の多

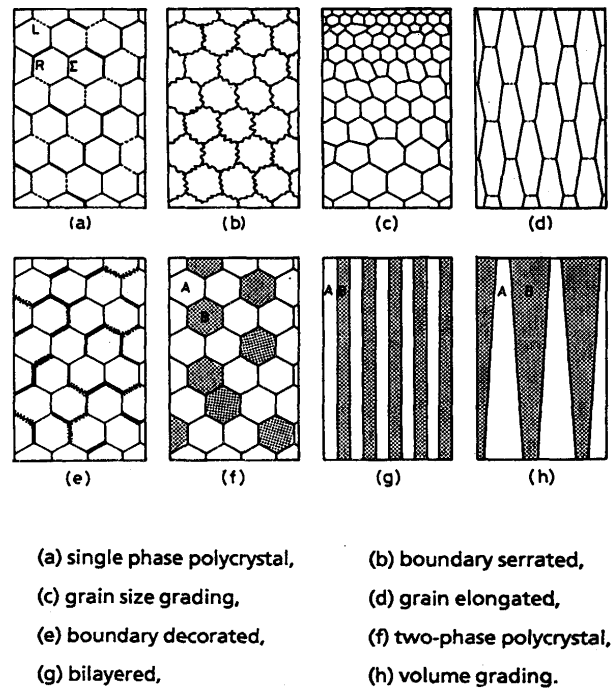


Fig. 13. Schematic of grain boundary design and control for single phase or biphas materials⁸⁾.

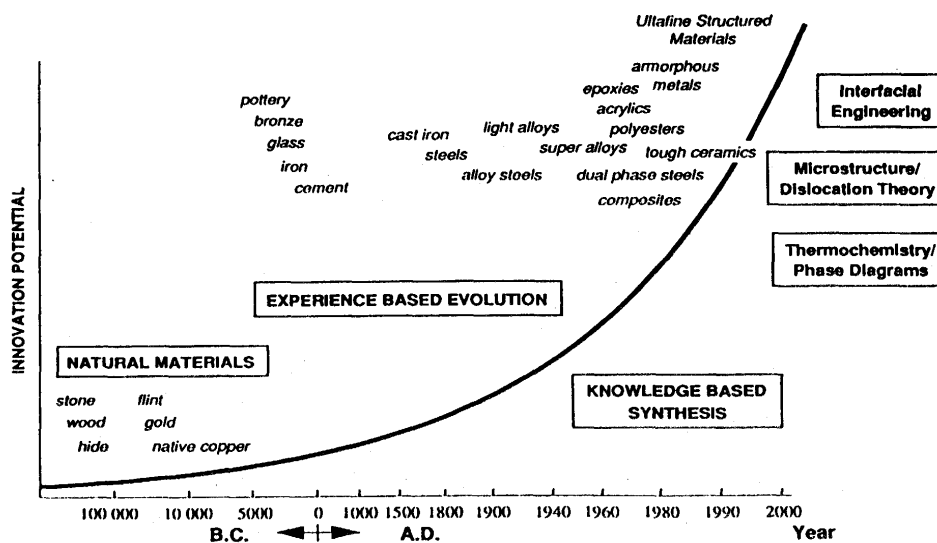


Fig. 14. Description on an imaginary scale of the evolution of the innovation potential of materials by Hondros. Note the prospect of Interfacial Engineering in the future³⁰⁾.

様性と界面の幾何学配置の多様性により, Fig.13に示される界面設計制御の可能性が考えられる⁸⁾。最近, オランダ・ペッテンのEC先端材料研究所長のHondrosにより材料開発における界面工学 (Interfacial Engineering) の将来について興味ある議論がなされている³⁰⁾。Fig.14に示されるごとく, 21世紀の材料設計開発においては, 材料の界面と表面が多くの材料で係わることが予想され, 材料開発における界面工学のポテンシャルは今後益々増加して行くと思われる。1960年代初頭から発展してきた界面科学 (Interface Science) の基礎的研究で得られた知識を土台として界面設計制御を目指す界面科学工学 (Interface Science and Engineering) の確立が早急に望まれる。

8. 結言

材料中に含まれる界面をその性格・構造、幾何学的配置などの面から積極的に制御し, 望みのバルク機能・性能をもった材料を生み出す, いわゆる「界面設計・制御にもとづく界面アーキテクチャー」が21世紀における材料設計・開発の重要な方策の一つになりうると期待される。建築家が優れた機能と居住性, 周囲の環境との調和を考慮して建物を設計, 施工者がそれを実現させるように, 21世紀の材料科学者・技術者は, システムとしての材料に含まれる微細組織の構成要素とくに結晶界面に注目し, それに対する深い知識と理解をもって意のままにそれらを設計・制御し, 材料システムに優れた機能・性能を付与することによって優れた材料を生み出し, 豊かな社会の建設に貢献する社会的使命と責任をもつと思われる。優れた材料の出現は豊かな社会の実現に不可欠であり, 材料開発の歴史が人類の進歩のバックボーンとなっていることを歴史から学びうる。材料科学者・技術者が基礎的研究によって得られた確かな知識を土台に, 希望と自信をもって21世紀の未来を開きたいものである。

文 献

- 1) M.Cohen: Materials Science and Engineering, **25** (1976), 3.
- 2) C.A.Rogers, 江川幸一訳: 機械の研究, **46** (1994), 888, 977.
- 3) D.McLean: Grain Boundaries in Metals, Oxford University Press, (1957)
- 4) T.N.Baker (ed): Yield, Flow and Fracture of Polycrystals, Applied Science Publishers, (1983)
- 5) 藤田博之: 鉄と鋼, **78** (1992), 195.
- 6) T.Watanabe: Res Mechanica, **11** (1984), 47.
- 7) T.Watanabe: Materials Science Forum, **46** (1989), 25.
- 8) T.Watanabe: Proc. K.T.Aust Intern. Symp. on Grain Boundary Engineering, Can. Inst. Min. Met. Petr., Montreal, (1993), 57.
- 9) H.Gleiter: Progress in Materials Science, **33** (1989), 223.
- 10) T.Watanabe, M.Takazawa and H.Oikawa: Strength of Metals (ICSMA-8), Pergamon Press, (1988), 1357.
- 11) T.Watanabe: Textures and Microstructures, **20** (1993), 195.
- 12) H.Kokawa, T.Watanabe and S.Karashima: Phil. Mag., **A44** (1981), 1239.
- 13) T.G.Langdon: Journal of Metals, **42** (1990), 8; 日本金属学会報, **30** (1991), 1001.
- 14) T.Watanabe: Materials Science and Engineering, **A166** (1993), 11.
- 15) T.G.Langdon, T.Watanabe, J.Wadsworth, M.J.Mayo, S.R.Nutt and M.E.Kassner: Materials Science and Engineering, **A166** (1993), 237.
- 16) T.Watanabe, H.Fujii, H.Oikawa and K.I.Arai: Acta Met., **37** (1989), 941.
- 17) T.Watanabe, K.I.Arai, K.Yoshimi and H.Oikawa: Phil. Mag. Letters, **59** (1989), 47.
- 18) A.Garbacz and M.W.Grabski: Scripta Met., **23** (1989), 1369.
- 19) A.Garbacz and M.W.Grabski: Acta Met. Mater., **41** (1993), 475.
- 20) L.Zuo, T.Watanabe and C.Esling: Z.Metallkde., **85** (1994), 554.
- 21) T.Watanabe: Materials Science and Engineering, **A176** (1994), 39.
- 22) W.Bollmann: Phil. Mag., **A49** (1984), 73.
- 23) G.Palumbo and K.T.Aust: Proc. Intern. Symp. on Advanced Structural Materials, ed. by D. S. Wilkinson, Pergamon Press, New York, (1989), 227.
- 24) K.T.Aust and G.Palumbo: Proc. Intern. Symp. on Advanced Structural Materials, ed. by D.S.Wilkinson, Pergamon Press, New York (1989), 216.
- 25) L.C.Lim and T.Watanabe: Acta Met. Mater., **38** (1990), 2507.
- 26) T.Hirano: Acta Met. Mater., **38** (1990), 2667.
- 27) T.Watanabe, T.Hirano, T.Ochiai and H.Oikawa: Materials Science Forum, **157-162** (1994), 1103.
- 28) T.Watanabe, M.Yamada and S.Karashima: Phil. Mag., **A63** (1991), 1013.
- 29) T.Thaveprungsriporn, T.M.Angeliu, D.J.Paraventi, J.L.Herzberg and G.S.Was: Presented at the K.T.Aust Intern. Symp. on Grain Boundary Engineering, Kingston, (1993), June.
- 30) E.D.Hondros: Materials Science and Engineering, **A166** (1993), 1.